

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平7-29056

(24)(44)公告日 平成7年(1995)4月5日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I
B01J 23/68		Z 8017-4G	
27/198		Z 9342-4G	
C07D307/89		C	
// C07B 61/00	300		

請求項の数 3 (全10頁)

(21)出願番号 特願平3-47053

(22)出願日 平成3年(1991)3月12日

(65)公開番号 特開平4-215843

(43)公開日 平成4年(1992)8月6日

(31)優先権主張番号 特願平2-63975

(32)優先日 平2(1990)3月16日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 植田 健次
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

(72)発明者 川端 竜也
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

(72)発明者 奥野 政昭
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

(74)代理人 弁理士 松本 武彦

審査官 中田 とし子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】無水フタル酸製造用触媒

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルトキシレンおよび／またはナフタレンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化して無水フタル酸を製造するための触媒において、酸化バナジウムをV₂O₅として1～20重量部、比表面積が10～60m²/gのアナターゼ型酸化チタンをTiO₂として99～80重量部、さらにこれら2成分の合計100重量部当りカリウム、セシウム、ルビジウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を酸化物として0.05～1.2重量部および銀をAg₂Oとして0.05～2重量部含有する触媒活性物質を耐熱性無機質担体に担持させてなることを特徴とする無水フタル酸製造用触媒。

【請求項2】 オルトキシレンおよび／またはナフタレンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接

2

触酸化して無水フタル酸を製造するための触媒において、酸化バナジウムをV₂O₅として1～20重量部、比表面積が10～60m²/gのアナターゼ型酸化チタンをTiO₂として99～80重量部、さらにこれら2成分の合計100重量部当りニオブをNb₂O₅として0～1重量部、カリウム、セシウム、ルビジウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を酸化物として0.05～1.2重量部、リンをP₂O₅として0～1.2重量部、アンチモンをSb₂O₃として0～5重量部、および銀をAg₂Oとして0.05～2重量部含有する（ただし、ニオブ、リン、およびアンチモンのそれぞれの含有量が同時に0となることはない）触媒活性物質を耐熱性無機質担体に担持させてなることを特徴とする無水フタル酸製造用触媒。

【請求項3】 耐熱性無機質担体に担持した触媒活性物

質層において、 $0.15 \sim 0.45 \mu\text{m}$ の直径を有する細孔が占める合計細孔容積が $10 \mu\text{m}$ 以下の直径を有する細孔が占める全細孔容積の50%以上である請求項1または2記載の無水フタル酸製造用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、無水フタル酸製造用触媒に関し、詳しくはオルトキシレンおよび／またはナフタレンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化して無水フタル酸を製造するための触媒に

【0002】

【従来の技術】酸化バナジウムおよび酸化チタンを主成分とする触媒活性物質を不活性担体に担持させた無水フタル酸製造用触媒は、広く知られており、例えば特公昭47-15323号、特公昭49-41036号、特公昭52-4538号、特開昭47-5661号、特開昭49-89694号の各公報に記載されている。これらの触媒は、それぞれ特徴を有し、工業的に使用されて実績を上げているものもある。

【0003】しかし、触媒性能の向上の余地はいまだ残されており、まず、選択率についてみれば、製造装置の規模からして1パーセントの収率の向上であってもその経済的効果は大きい。さらに、選択率の向上は、製品を得るまでの熱処理や蒸留操作を容易にすることから、この選択率の向上によって高品質の製品を安価に製造できるという効果も期待することができる。このように、選択率の向上は、原料を有効に用いるためにも重要である。

【0004】そのほかに、生産性の向上および触媒活性の維持による安定した生産の確保なども重要である。生産性を向上させる方法の一つは、原料ガス濃度を上げるなど高負荷反応条件下に酸化反応を行うことである。しかし、オルトキシレンまたはナフタレンから無水フタル酸を得る反応は、著しい発熱を伴うので、高濃度条件下ではホットスポット部における温度上昇が激しく、過度の酸化反応が生じて、無水フタル酸の収率が低下すると同時に触媒の劣化が著しく促進されることになる。

【0005】このような高負荷反応条件下での使用に耐える触媒も、例えば本特許出願人により特公昭59-1378号公報などに提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、従来公知の触媒に比べて触媒性能が一段と改良され、無水フタル酸の製造に好適な触媒を提供しようとするものである。従って、この発明の一つの目的は、オルトキシレンおよび／またはナフタレンの気相接触酸化により高選択率で無水フタル酸を生成する無水フタル酸製造用触媒を提供することである。

【0007】この発明の他の目的は、オルトキシレンお

および／またはナフタレンの気相接触酸化により無水フタル酸を生成する触媒であって、耐久性に優れ、長期間の使用によっても触媒活性の低下が少なく、無水フタル酸の安定した生産を可能とする無水フタル酸製造用触媒を提供することである。この発明のさらに別の目的は、オルトキシレンおよび／またはナフタレンの気相接触酸化による無水フタル酸の製造において、高負荷反応条件下においても、高選択率で無水フタル酸の製造を可能とし、かつ耐久性に優れ、長期間にわたり無水フタル酸の安定した生産を可能とする無水フタル酸製造用触媒を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、バナジウム-チタン系触媒に触媒活性物質の一成分として銀を導入することによって上記目的が達成できることを知り、この知見に基づいて、この発明を完成するに至った。すなわち、この発明は、オルトキシレンおよび／またはナフタレンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化して無水フタル酸を製造するための触媒において、酸化バナジウムを V_2O_5 として1~20重量部、比表面積が $10 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ のアナターゼ型酸化チタンを TiO_2 として99~80重量部、さらにこれら2成分の合計100重量部当りカリウム、セシウム、ルビジウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を酸化物として0.05~1.2重量部および銀を Ag_2O として0.05~2重量部含有する触媒活性物質を耐熱性無機質担体に担持させてなることを特徴とする無水フタル酸製造用触媒（以下、この触媒を「触媒（1）」という）に関する。

【0009】さらに、この発明は、オルトキシレンおよび／またはナフタレンを分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化して無水フタル酸を製造するための触媒において、酸化バナジウムを V_2O_5 として1~20重量部、比表面積が $10 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ のアナターゼ型酸化チタンを TiO_2 として99~80重量部、さらにこれら2成分の合計100重量部当りニオブを Nb_2O_5 として0~1重量部、カリウム、セシウム、ルビジウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を酸化物として0.05~1.2重量部、リンを P_2O_5 として0~1.2重量部、アンチモンを Sb_2O_3 として0~5重量部および銀を Ag_2O として0.05~2重量部含有する（ただし、ニオブ、リン、およびアンチモンのそれぞれの含有量が同時に0となることはない）触媒活性物質を耐熱性無機質担体に担持させてなることを特徴とする無水フタル酸製造用触媒（以下、この触媒を「触媒（2）」という）に関する。

【0010】以下、この発明をさらに詳細に説明する。この発明の特徴の一つは、触媒活性物質の一成分として、比表面積が $10 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは15~

40 m² / g のアナターゼ型酸化チタンを使用することである。このアナターゼ型酸化チタンの比表面積が 10 m² / g 未満では、得られる触媒の活性が低く、一方、60 m² / g を超えると触媒の耐久性が悪くなり、短期間で収率が低下して好ましくない。

【0011】この発明においては、上記アナターゼ型酸化チタンのなかでも、平均粒子径が 0.4 ~ 0.7 μm、好ましくは 0.45 ~ 0.60 μm であって、実質的に球状のものが特に好適に使用される。上記この発明において特に好適に使用されるアナターゼ型酸化チタンは、「溶液法」として知られる方法で製造され、多孔性でありながら機械的強度が高く、通常のボールミルなどの機械的粉碎ではつぶれず「一次粒子」とみなし得るほどの強度を有する。しかし、このアナターゼ型酸化チタンは、0.4 ~ 0.7 μm の範囲の大きな平均粒子径を有するにも拘らず 10 ~ 60 m² / g という高い比表面積を有するもので、本質的には小さな径をもつ一次粒子の会合体である。従って、このアナターゼ型酸化チタンは、真球である必要はなく実質的に球状であればよい。

【0012】上記溶液法によれば、イルメナイト (FeOTiO₃) を固化法による酸化チタンの製造に比べ濃度の低い硫酸、通常は 70 ~ 80 % 程度の硫酸で処理し、硫酸チタンを得、次いで該チタンを 150 ~ 180 °C で加圧下に加水分解し、さらに 600 ~ 900 °C で焼成を行うことによって、アナターゼ型酸化チタンを得ることができる。なお、このアナターゼ型酸化チタンには、原料鉱石との関係から、鉄、亜鉛、アルミニウム、マンガン、クロム、カルシウム、鉛などが混入する場合もあるが、酸化チタンに対して酸化物として 0.5 重量% 以下であれば触媒性能上とくに問題はない。

【0013】この発明で使用する耐熱性無機質担体は、触媒の焼成温度および無水フタル酸を製造する際の触媒温度よりも充分高い温度で長時間安定であり、また触媒活性物質と反応しないことが必要である。このような耐熱無機質担体の例としては、シリコンカーバイド (SiC)、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどを使用することができる。これらのうちでも、アルミナ (Al₂O₃) 含量が 20 重量% 以下、好ましくは 5 重量% 以下であり、また見掛け気孔率が 10 % 以上、好ましくは 15 ~ 45 % 以上のシリコンカーバイド担体が好適に使用される。特に、アルミナ含量が 5 重量% 以下、シリコンカーバイド含量が 95 重量% 以上で、かつ見掛け気孔率が 15 ~ 45 % のシリコンカーバイド担体が好適に使用される。更に好適なものとしては、純度 98 % 以上のシリコンカーバイドの粉末を自焼結させて得られるシリコンカーバイド担体を挙げることができる。

【0014】上記耐熱性無機質担体の形状については、特に制限はないが、球状または円柱状のものが取扱い上好適であり、その平均直径が 2 ~ 15 mm 程度のものが好適に使用される。この発明の触媒 (1) は、上記耐熱

性無機質担体に、酸化バナジウムを V₂O₅ として 1 ~ 20 重量部、アナターゼ型酸化チタンを TiO₂ として 99 ~ 80 重量部、さらにこれら 2 成分の合計 100 重量部当りカリウム、セシウム、ルビジウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも 1 種の元素を酸化物として 0.05 ~ 1.2 重量部、および銀を Ag₂O として 0.05 ~ 2 重量部含有する触媒活性成分を担持させると得られる。

【0015】この発明の一つの特徴は、前記したように、触媒活性物質の一成分として銀を導入したことであり、触媒 (1) における銀含量は Ag₂O として 0.05 ~ 2 重量部であり、好ましくは 0.1 ~ 1 重量部である。銀含量が多すぎても少なすぎても、この発明の目的を達成することができない。すなわち、銀の添加量が Ag₂O として 0.05 重量部未満では、銀の添加による性能の向上の効果が低くなる。また、銀の添加量が 2 重量部を越えると、触媒の性能に逆に悪影響を与え、無水フタル酸への選択率を下げる。

【0016】この発明の触媒 (2) は、耐熱性無機質担体に、酸化バナジウムを V₂O₅ として 1 ~ 20 重量部、アナターゼ型酸化チタンを TiO₂ として 99 ~ 80 重量部、さらにこれら 2 成分の合計 100 重量部当りニオブを Nb₂O₅ として 0 ~ 1 重量部、カリウム、セシウム、ルビジウムおよびタリウムから選ばれる少なくとも 1 種の元素を酸化物として 0.05 ~ 1.2 重量部、リンを P₂O₅ として 0 ~ 1.2 重量部、アンチモンを Sb₂O₃ として 0 ~ 5 重量部、さらに銀を Ag₂O として 0.05 ~ 2 重量部含有する (ただし、ニオブ、リン、およびアンチモンのそれぞれの含有量が同時に 0 となることはない) 触媒活性物質を担持させると得られる。

【0017】この触媒 (2) においても、触媒 (1) と同様に、銀含量は Ag₂O として 0.05 ~ 2 重量部であり、好ましくは 0.1 ~ 1 重量部である。銀含量が多すぎても少なすぎても、この発明の目的を達成することができない。なお、触媒 (2) において、ニオブを Nb₂O₅ として 0.01 ~ 1 重量部、リンを P₂O₅ として 0.2 ~ 1.2 重量部、およびアンチモンを Sb₂O₃ として 0.5 ~ 5 重量部含有する触媒活性物質を耐熱性無機質担体に担持させてなる触媒は、無水フタル酸の選択率を向上させるので特に好ましい。

【0018】触媒 (1) および触媒 (2) を調製する際の、バナジウム、ニオブ、カリウム、セシウム、ルビジウム、タリウム、リンおよびアンチモンの各成分の出発原料としては、V₂O₅、Nb₂O₅、K₂O、Cs₂O、Rb₂O、Tl₂O、P₂O₅、Sb₂O₃ などの酸化物の他に、各元素のアンモニウム塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、有機酸塩、水酸化物など加熱によって上記のような酸化物に変化する化合物から適宜選択することができる。

【0019】銀成分に関しては、Ag、Oの他、硝酸塩、アンモニウム塩、硫酸塩、ハロゲン化物、有機酸塩、水酸化物、アミン錯体、リン酸塩、硫化物などを使用することができる。なお、これらのうちには、ハロゲン化銀やリン酸銀のように触媒調製時における加熱条件下では、酸化物にならないものもあるが、この発明においては支障なく使用することができる。また、リン酸銀を用いた場合、さらに触媒活性物質としてリン成分を添加する際には、このリン酸銀中のリンの量は考慮する必要はなく、リン成分の酸化物としての量が上記範囲内に

10 があるようにすればよい。
【0020】この発明の触媒調製時における、上記触媒活性物質を耐熱性無機質担体に担持させる方法については特に制限はなく、一般に用いられている方法によって担持させることができる。特に、外部から加熱可能な回転ドラムに一定量の担体を入れ、これを200~300℃に保ちつつ触媒活性物質を含有するスラリーを噴霧して触媒活性物質を担持させるようにする方法が最も簡便である。

【0021】触媒活性物質の耐熱性無機質担体に対する担持量は、使用する担体の大きさによって異なるが、通常、担体100cc当り3~20gとするのが好適である。上記担体に触媒活性物質を担持させて得られる触媒活性物質層は、0.15~0.45μmの直径を有する細孔が占める合計細孔容積が10μm以下の直径を有する細孔が占める全細孔容積の50%以上であるような表面特性を有するのが好ましく、特に0.15~0.45μmの直径を有する細孔が占める合計細孔容積を10μm以下の直径を有する細孔が占める全細孔容積の75%以上を占めるような表面特性を有するのが好ましい。

30 【0022】このような表面特性を有する触媒活性層を設けることによって、この発明の目的をさらに効果的に達成することができる。上記のような表面特性を有する触媒活性物質層は、例えば前記回転ドラムを用いた担持方法において、アナターゼ型酸化チタンの本質的な一次粒子の粒径に応じてスラリー濃度を調整することによって容易に形成することができる(特公昭49-41036号公報参照)。具体的には、一次粒子の粒径が0.005~0.05μmであるアナターゼ型酸化チタンを使用する場合、スラリー濃度を5~25重量%、好ましくは10~20重量%に、また一次粒子の粒径が0.05μmより大きいアナターゼ型酸化チタンを使用する場合には、スラリー濃度を10~40重量%、好ましくは15~25重量%に調整することによって、上記表面特性を有する触媒活性物質層を形成することができる。

【0023】この発明において、細孔容積は水銀圧入式ポロシメーターによって測定した細孔径分布から求めた。アナターゼ型チタンの比表面積はBET法により測定し、また平均直径は透過型電子顕微鏡を用いて測定した。上記のように触媒活性物質層を担持した後、450

~700℃、好ましくは500~600℃の温度で、空気流通下2~10時間程度焼成すると、この発明の触媒が得られる。

【0024】この発明の触媒を用いたオルトキシレンおよび/またはナフタレンの酸化反応は、通常の反応条件下に実施することができる。例えば、内径が5~40mm、好ましくは15~27mmの反応管に触媒を1~5m、好ましくは1.5~3mの高さに充填し、この反応管を熱媒体によって300~400℃、好ましくは330~380℃の温度に保持し、この反応管に原料のオルトキシレンおよび/またはナフタレンを空気または5~21容量%の分子状酸素を含有するガスとともに、空気の場合は5~70g/Nm³(空気)、また分子状酸素含有ガスの場合は5~110g/Nm³(分子状酸素含有ガス)の割合で、空間速度1000~6000hr⁻¹(STP)、好ましくは1000~4000hr⁻¹(STP)で導入する。

【0025】上記酸化反応において、反応管内の触媒層を2層以上に分割して複数個の反応帯を設け、これら反応帯に触媒活性を制御した複数個の触媒を、反応管の原料ガス導入入口部から出口部に向かって、より活性が高くなるように配置することにより、この発明の触媒を有利に使用することができる。この発明の触媒(2)を例にして具体的に説明すれば、まず反応管を2層に分けて入口部には全触媒層高の30~70%となる層高に所定の触媒(前段触媒)を、出口部の残りの層高に前段触媒に比べて活性がより高い触媒(後段触媒)を充填する。触媒組成が同一であるが活性の異なる触媒は、例えばリン成分の含量を変更することによって容易に調製することができる。具体的には、リン成分を酸化物として0.2~0.4重量部使用することによって前段触媒を、また0.4~1.2重量部使用することによって、前段触媒に比べて活性のより高い後段触媒を調製することができる。また、カリウム、セシウム、ルビジウムおよびタリウムから選ばれる元素の種類および/または量を変更することによっても触媒活性を制御することができる。

【0026】上記のような条件下に酸化反応を行うことにより、触媒層内のホットスポットにおける蓄熱が抑制され、これによって熱負荷による触媒の劣化が防止され、工業的に長期間安定した運転を実施することができる。また、ホットスポットにおける過度の酸化反応が防止されて、選択率の向上など種々の効果が得られる。このような効果は、原料ガス濃度を上げるなどの高負荷反応条件下において顕著であり、オルトキシレンまたはナフタレン濃度を上げることによって生産性を著しく向上させることができる。

【0027】

【発明の効果】この発明の触媒を使用することによって、オルトキシレンおよび/またはナフタレンから高選択率で無水フタル酸を製造することができる。従って、

無水フタル酸製品を得るまでの熱処理や蒸留操作が容易となり、従来法に比べて、より安価に高品質の製品を得ることができる。

【0028】この発明の触媒は、耐久性に優れ、このため工業的に長時間安定した運転が可能となる。この発明の触媒は、原料ガス濃度を上げるなど高負荷反応条件下においても、高選択率で無水フタル酸を生成し、また長期間使用しても耐久性に優れていることから、この発明の触媒の使用によって無水フタル酸製造の生産性が著しく向上する。

【0029】従って、この発明の触媒は、無水フタル酸の製造に極めて有用な触媒であるといえることができる。

【0030】

【実施例】以下に、実施例を上げて、この発明を更に具体的に説明する。

—実施例1—

(触媒の調製)

イルメナイトに80%の濃硫酸を混合し、充分反応を行った後、水で希釈して硫酸チタン水溶液を得た。これに還元剤として鉄片を加え、イルメナイト中の鉄分を第一鉄イオンに還元した後、冷却して硫酸第一鉄として析出分離した。このようにして得られた硫酸チタン水溶液に150°Cに加熱した水蒸気を吹き込み、含水酸化チタンを沈澱させた。これを水洗、酸洗および二次水洗した後、800°Cの温度で空気流通下に4時間焼成した。これをジェット気流粉碎処理し、平均粒子径約0.5μmで比表面積22m²/gのアナターゼ型酸化チタン(以下、単に「酸化チタン」という場合もある)を得た。

【0031】脱イオン水6400ccに磷酸200gを溶解して磷酸水溶液とし、これにメタバナジン酸アンモニウム47.25g、第一リン酸アンモニウム5.98g、塩化ニオブ18.79g、硫酸セシウム5.90g、硝酸銀5.39gおよび三酸化アンチモン36.73gを添加し、充分攪拌した。このようにして得られた溶液に酸化チタン1800gを加え、乳化機により攪拌して触媒スラリー液を調整した。

【0032】外部から加熱できる直径35cm、長さ80cmのステンレス製回転炉中に直径6mmの球状で、見掛け気孔率35%のSiC自焼結担体2000ccを入れ、200~250°Cに予熱しておき、炉を回転させながら担体上に上記触媒スラリー液を噴霧して、触媒活性物質を8g/100cc(担体)の割合で担持させた。その後、空気を流通させながら電気炉中で580°Cの温度で6時間焼成して、触媒(A)を調製した。

【0033】触媒(A)の組成および触媒活性物質層における、0.15~0.45μmの直径を有する細孔が占める合計細孔容積の10μm以下の細孔が占める全細孔容積に対する割合(容量%)、ならびに触媒の調製に使用した酸化チタンの平均粒子径および比表面積(以

下、これらを「触媒特性」と総称する)を表1に示す。なお、0.15~0.45μmの直径を有する細孔が占める容積の全細孔容積に対する割合は、水銀圧入式ポロシメーターによる細孔分布の測定結果より求めた。

【0034】上記触媒(A)の調製において、第一リン酸アンモニウムの添加量を23.92gに変更した以外は上記方法と同様にして触媒(B)を調製した。

触媒(B)の触媒特性を表1に示す。

なお、触媒(B)中のリン成分含量は触媒(A)のそれよりも多く、触媒(B)の活性は触媒(A)の活性よりも高い。

(酸化反応)

355°Cの温度に保たれた溶融塩浴中に浸した内径25mm、長さ3mの鉄製反応管に、先ず触媒(B)を後段触媒として原料ガス出口部に1mの高さに充填し、次いで触媒(A)を前段触媒として入口部に1.5mの高さに充填した。

【0035】オルトキシレンを酸素10容量%、水蒸気10容量%および窒素80容量%よりなる合成ガスに対して85g/Nm³(合成ガス)の割合で混合した混合ガスを上記反応管の上部入口から空間速度(SV)2500hr⁻¹(STP)で導入してオルトキシレンの酸化反応を行った。反応初期、反応開始から3ヵ月後、反応開始から6ヵ月後の無水フタル酸の収率を測定し、その結果を表2に示した。なお、オルトキシレンの転化率はほぼ100%であり、上記収率は無水フタル酸の選択率とみなし得るものである。

【0036】

—実施例2—

実施例1(触媒の調製)において、硝酸銀5.39gの代わりに硫酸銀4.94gを使用した以外は実施例1

(触媒の調製)と同様にして触媒(C)、(D)を調製し、以下実施例1(酸化反応)と同様にして酸化反応を行った。触媒(C)、(D)の触媒特性を表1に、酸化反応の結果を表2に示す。

【0037】

—実施例3—

実施例1(触媒の調製)において、硝酸銀5.39gの代わりにリン酸銀4.42gを使用した以外は実施例1

(触媒の調製)と同様にして触媒(E)、(F)を調製し、以下実施例1(酸化反応)と同様にして酸化反応を行った。触媒(E)、(F)の触媒特性を表1に、酸化反応の結果を表2に示す。

【0038】

—比較例1—

実施例1(触媒の調製)において、硫酸セシウムの添加量を8.25gとし、また銀を添加しなかった以外は実施例1(触媒の調製)と同様にして触媒(K)、(L)を調製し、以下実施例1(酸化反応)と同様にして酸化反応を行った。触媒(K)、(L)の触媒特性を表1

に、酸化反応の結果を表2に示す。

【0039】

—実施例4—

(触媒の調製)

イルメナイトに80%の濃硫酸を混合し、充分反応を行った後、水で希釈して硫酸チタン水溶液とした。これに還元剤として鉄片を加え、イルメナイト中の鉄分を第一鉄イオンに還元した後、冷却して硫酸第一鉄として析出分離した。このようにして得られた硫酸チタン水溶液に、150°Cに加熱された水蒸気を吹き込み、含水酸化チタンを沈澱させた。これを水洗、酸洗および二次水洗した後、700°Cの温度で空気流通下4時間焼成した。これをジェット気流粉碎処理し、平均粒子径約0.45 μ mでBET法で測定した比表面積33m²/gのアナターゼ型酸化チタンを得た。

【0040】脱イオン水6400ccに蔭酸900gを溶解させて蔭酸水溶液とし、この水溶液にメタバナジン酸アンモニウム408.60g、第一リン酸アンモニウム10.34g、塩化ニオブ17.33g、硫酸セシウム2.72g、硫酸カリウム3.92g、硝酸銀31.05gおよび三酸化アンチモン42.35gを添加し、充分攪拌した。このようにして得られた溶液に上記酸化チタン1800gを加え、乳化機により攪拌して、触媒スラリーを調製した。

【0041】上記スラリーを用い、実施例1と同様にして触媒活性物質を担持させた。担持率は8.0g/100cc(担体)であった。その後、空気を流通させながら電気炉中560°Cの温度で6時間焼成して触媒(G)を調製した。上記触媒(G)の調製において、第一リン酸アンモニウムの使用量を31.02gとした以外は触媒(G)の調製と同様にして触媒(H)を調製した。

(酸化反応)

365°Cに保たれた溶融塩浴中に浸した内径25mm、長さ3mの鉄製反応管に先ず後段触媒として触媒(H)を1mの高さに充填し、次いで前段触媒として触媒(G)を1.5mの高さに充填し、反応管上部からナフタレンを酸素10容量%、水蒸気10容量%および窒素80容量%からなる合成ガスに対して85g/Nm³(合成ガス)の割合で混合したガスを空間速度2500hr⁻¹(STP)で導入して酸化反応を行った。

【0042】触媒(G)、(H)の触媒特性を表1に、酸化反応の結果を表2に示す。

—比較例2—

実施例4(触媒の調製)において、硫酸カリウムの添加量を1.96gとし、また硝酸銀の添加量を77.63gとした以外は触媒(G)、(H)の調製と同様にして触媒(M)、(N)を調製し、以下実施例4(酸化反応)と同様にして反応を行った。

【0043】触媒(M)、(N)の触媒特性を表1に、

酸化反応の結果を表2に示す。

—実施例5—

(触媒の調製)

脱イオン水6400ccに蔭酸200gを溶解して蔭酸水溶液を調製し、この水溶液にメタバナジン酸アンモニウム96.48g、硫酸セシウム4.82g、硝酸タリウム1.18gおよび硝酸銀2.75gを添加し、充分攪拌した。このようにして得られた溶液に実施例1で使したと同じアナターゼ型チタンをTiO₂として1800gを添加し、乳化機により攪拌してスラリーを得た。

【0044】上記スラリーを用い、実施例1と同様の方法で触媒活性物質を担持させた。担持量は、8.0g/100cc(担体)であった。その後、空気を流通させながら電気炉中で550°Cの温度で6時間焼成して触媒(I)(前段触媒)を調製した。上記触媒(I)の調製において、硫酸セシウムおよび硝酸タリウムの代わりに硝酸ルビジウム2.96gを使用した以外は触媒(I)の調製と同様にして触媒(J)(後段触媒)を調製した。

(酸化反応)

実施例1において、原料ガスとして、酸素21容量%および窒素79容量%からなる合成ガスに対し、オルトキシレンを70g/Nm³(合成ガス)の割合で混合した混合ガスを使用し、これを反応管の上部入口から空間速度3000hr⁻¹(STP)で導入した以外は実施例1と同様にして酸化反応を行った。

【0045】触媒(I)、(J)の触媒特性を表1に、酸化反応の結果を表2に示す。

—実施例6—

実施例5(触媒の調製)における触媒(I)の調製において、塩化ニオブ19.06gを加える以外は触媒(I)の調製と同様にして触媒(Q)を調製した。また、触媒(J)の調製において、硝酸ルビジウムの添加量を4.44gとしリン酸第一アンモニウム6.08gを加えた以外は触媒(J)の調製と同様にして触媒(R)を調製した。

【0046】以下実施例5(酸化反応)と同様にして酸化反応を行った。触媒(Q)、(R)の触媒特性を表1に、酸化反応の結果を表2に示す。

—実施例7—

実施例5(触媒の調製)において、三酸化アンチモン18.75gを加えた以外は実施例5(触媒の調製)と同様にして触媒(S)、(T)を調製し、以下実施例5(酸化反応)と同様にして酸化反応を行った。

【0047】触媒(S)、(T)の触媒特性を表1に、酸化反応の結果を表2に示す。

—実施例8—

実施例5(触媒の調製)における触媒(I)の調製において、硫酸セシウムの添加量を6.02gとし塩化ニオ

ブ19.06gおよびリン酸第一アンモニウム6.08gを加えた以外は触媒(I)の調製と同様にして触媒(U)調製した。

【0048】また、触媒(J)の調製において、硝酸ルビジウムの添加量を4.44gとしリン酸第一アンモニウム6.08gおよび三酸化アンチモン18.75gを加えた以外は触媒(J)の調製と同様にして触媒(V)を調製した。以下実施例5(酸化反応)と同様にして酸化反応を行った。触媒(U)、(V)の触媒特性を表1に、酸化反応の結果を表2に示す。

【0049】

—実施例9—

実施例5(触媒の調製)における触媒(I)の調製において、塩化ニオブ19.06gおよび三酸化アンチモン18.75gを加えた以外は触媒(I)の調製と同様にして触媒(W)調製した。また、触媒(J)の調製において、硝酸ルビジウムの添加量を4.44gとし塩化ニオブ19.06g、リン酸第一アンモニウム6.08gおよび三酸化アンチモン18.75gを加えた以外は触媒(J)の調製と同様にして触媒(X)を調製した。

【0050】以下実施例5(酸化反応)と同様にして酸化反応を行った。触媒(W)、(X)の触媒特性を表1

表1

	触媒の種類	触媒組成(重量比)								酸化チタン		細孔容積の割合
		V ₂ O ₅	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Cs ₂ O	Ag ₂ O	Sb ₂ O ₃	K ₂ O	平均粒径	比表面積	
実施例1	A	2	98	0.5	0.2	0.25	0.2	2.0	—	0.5	22	86
	B	2	98	0.5	0.8	0.25	0.2	2.0	—	0.5	22	87
実施例2	C	2	98	0.5	0.2	0.25	0.2	2.0	—	0.5	22	86
	D	2	98	0.5	0.8	0.25	0.2	2.0	—	0.5	22	87
実施例3	E	2	98	0.5	0.2	0.25	0.2	2.0	—	0.5	22	86
	F	2	98	0.5	0.8	0.25	0.2	2.0	—	0.5	22	87
比施例1	K	2	98	0.5	0.2	0.35	—	2.0	—	0.5	22	86
	L	2	98	0.5	0.8	0.35	—	2.0	—	0.5	22	87
実施例4	G	15	85	0.4	0.3	0.1	1.0	2.0	0.1	0.45	33	80
	H	15	85	0.4	0.9	0.1	1.0	2.0	0.1	0.45	33	81
比較例2	M	15	85	0.4	0.3	0.1	2.5	2.0	0.05	0.45	33	80
	N	15	85	0.4	0.9	0.1	2.5	2.0	0.05	0.45	33	81

(注) 平均粒径: μm

比表面積: m^2/g

細孔容積の割合(0.15~0.45 μm の直径を有する細孔が占める合計細孔容積の、10 μm 以下の直径を有する細孔が占める全細孔容積に対する割合): 容量%

【0054】

【表2】

に、酸化反応の結果を表2に示す。

—比較例3—

実施例5(触媒の調製)における触媒(I)の調製において、硫酸セシウムの添加量を6.03gとし、また硝酸銀を添加しなかった以外は触媒(I)の調製と同様にして触媒(O)(前段触媒)を調製した。

【0051】また、触媒(O)の調製において、硝酸ルビジウムの添加量を4.44gとし、また硝酸銀を添加しなかった以外は触媒(O)の調製と同様にして触媒

10 (P)(後段触媒)を調製した。以下、実施例5と同様にして酸化反応を行った。触媒(O)、(P)の触媒特性を表1に、酸化反応の結果を表2に示す。

【0052】上記実施例および比較例において、酸化反応は触媒に対する負荷を一定にして継続し、その間、オルソキシレンの酸化反応の場合は副生するフタリドの量を0.1重量%以下に制御するように溶融塩温度を設定し、またナフタレンの酸化反応の場合は副生するナフトキノンの量を0.5重量%以下に制御するように溶融塩温度を設定した。

【0053】

【表1】

表1 (続き)

	触 媒	触媒組成 (重量比)								酸化チタ ン	0.15~0.45 μ の 細孔容積
		V ₂ O ₅ : TiO ₂ :	Nb ₂ O ₅ :	P ₂ O ₅ :	Cs ₂ O :	Ag ₂ O :	Sb ₂ O ₃ :	Rb ₂ O :	Tl ₂ O		
実施例5	I	4 : 96 : —	—	—	0.2	0.1	—	—	0.05	0.5 μ	85%
	J	4 : 96 : —	—	—	—	0.1	—	0.1	—	2.2m ² /g	86%
実施例6	Q	4 : 96 : 0.5	—	—	0.2	0.1	—	—	0.05	0.5 μ	85%
	R	4 : 96 : —	—	0.2	—	0.1	—	0.15	—	2.2m ² /g	86%
実施例7	S	4 : 96 : —	—	—	0.2	0.1	1.0	—	0.05	0.5 μ	85%
	T	4 : 96 : —	—	—	—	0.1	1.0	0.1	—	2.2m ² /g	86%
実施例8	U	4 : 96 : 0.5	—	0.2	0.25	0.1	—	—	0.05	0.5 μ	85%
	V	4 : 96 : —	—	0.2	—	0.1	1.0	0.15	—	2.2m ² /g	86%
実施例9	W	4 : 96 : 0.5	—	—	0.2	0.1	1.0	—	0.05	0.5 μ	85%
	X	4 : 96 : 0.5	—	0.2	—	0.1	1.0	0.15	—	2.2m ² /g	86%
比較例3	O	4 : 96 : —	—	—	0.25	—	—	—	0.05	0.5 μ	85%
	P	4 : 96 : —	—	—	—	—	—	0.15	—	2.2m ² /g	86%

(注) 平均粒径: μ m比表面積: m²/g細孔容積の割合 (0.15~0.45 μ mの直径を有する細孔が占める合計細孔容積の、10 μ m以下の直径を有する細孔が占める全細孔容積に対する割合): 容量%

【0055】

【表3】

表 2

	触媒の種類		無水フタル酸の収率 (重量%)		
	前段	後段	初期 (*)	3ヶ月後 (*)	6ヶ月後 (*)
実施例1	A	B	114.8 (353)	115.0 (349)	115.0 (350)
実施例2	C	D	114.7 (353)	115.0 (349)	115.1 (350)
実施例3	E	F	114.9 (353)	115.1 (349)	115.1 (349)
比較例1	K	L	112.5 (353)	113.0 (349)	113.0 (350)
実施例4	G	H	104.5 (363)	104.7 (358)	104.8 (357)
比較例2	M	N	100.8 (365)	—	—
実施例5	I	J	113.5 (357)	113.8 (354)	113.8 (354)
実施例6	Q	R	113.6 (356)	114.0 (352)	114.1 (351)
実施例7	S	T	113.8 (358)	113.9 (355)	114.0 (354)
実施例8	U	V	113.8 (358)	114.2 (353)	114.0 (353)
実施例9	W	X	114.0 (355)	114.3 (352)	114.1 (352)
比較例3	O	P	110.0 (360)	110.5 (358)	110.4 (357)

(*) 溶融塩温度

実施例1～3、比較例1：オルトキシレン→無水フタル酸

実施例4、比較例2：ナフタレン→無水フタル酸

実施例5～9、比較例3：オルトキシレン→無水フタル酸

【0056】実施例1から3と比較例1との比較、および実施例5から9と比較例3との比較から、銀を添加することによる無水フタル酸収率の向上は明かであり、また実施例4と比較例2との比較から、銀の添加量に制限があることが分かる。表1および表2に示したように、この発明にかかる銀を添加した触媒は、添加しないものに比べ、約2%の無水フタル酸収率の向上が認められ、

さらに、3ヵ月および6ヵ月経過後の性能も非常に安定しており、大きな経済効果が期待できる。例えば、現在、年間4万トンの無水フタル酸を製造しているとすれば、2%の収率の向上により8百トンの無水フタル酸が原料の消費量を増やすことなく得られることとなるのである。

フロントページの続き

(72)発明者 西尾 知佐子

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内

(72)発明者 田中 信也

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の
1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内